



PCT/JP 03/15904

11. 3. 2004

ZASWIADCZENIE

AMMONO Sp. z o.o.
Warszawa, Polska

RECEIVED
01 APR 2004
WIPO PCT

NICHIA CORPORATION
Anan-Shi, Japonia

złożyli w Urzędzie Patentowym Rzeczypospolitej Polskiej dnia 11 grudnia 2002 r. podanie o udzielenie patentu na wynalazek pt. „Sposób otrzymywania objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal.”

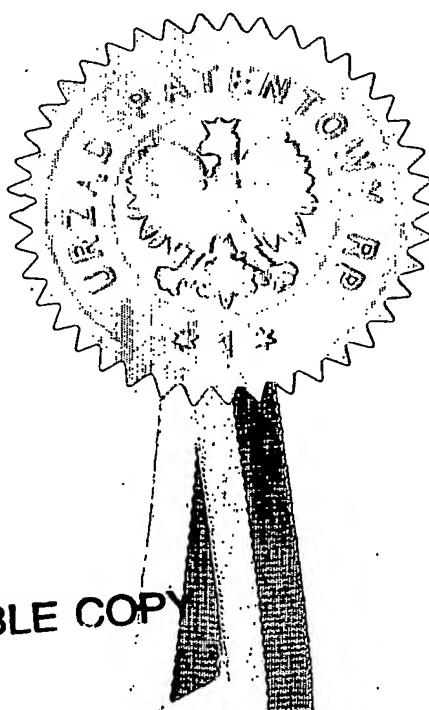
Dołączone do niniejszego zaświadczenie opis wynalazku, zastrzeżenia patentowe i rysunki są wierną kopią dokumentów złożonych przy podaniu w dniu 11 grudnia 2002 r.

Podanie złożono za numerem P-357697.

Warszawa, dnia 20 listopada 2003 r.

z upoważnienia Prezesa

inż. Barbara Zabczyk
Naczelnik



PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

Sposób otrzymywania objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal

Przedmiotem wynalazku jest ulepszenie sposobu otrzymywania objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal poprzez jego krystalizację z nadkrytycznego roztworu na powierzchni zarodka.

W polskim zgłoszeniu patentowym numer P-347918' ujawniono sposób otrzymywania monokrystalicznych objętościowych azotków zawierających gal poprzez ich rekrytalizację z nadkrytycznego roztworu amoniakalnego zawierającego jony metali alkalicznych. Cechą charakterystyczną objętościowych monokryształów azotków otrzymywanych przy wykorzystaniu wyżej wymienionego nadkrytycznego roztworu amoniakalnego jest ich niska gęstość dyslokacji ($10^4/\text{cm}^2$), wysoka elektryczna oporność właściwa (w przypadku objętościowego GaN rzędu kilku Ωcm), oraz wysoka jakość krystaliczna (szerokość połówkowa refleksu rentgenowskiego od płaszczyzny (0002) poniżej 60 arcsec – dla wiązki Cu K α_1).

Aby maksymalnie ograniczyć wpływ zanieczyszczeń wnikających w trakcie procesu, twórcy niniejszego wynalazku przeprowadzili szczegółowe badania, w wyniku których odkryli, że dobierając odpowiedni mineralizator można uzyskać monokrystaliczny objętościowy azotek zawierający gal z niską zawartością tlenu.

Dlatego też celem niniejszego wynalazku jest zapewnienie sposobu otrzymywania objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal o obniżonej zawartości zanieczyszczeń takich jak tlen, przy zastosowaniu odpowiedniego mineralizatora.

Sposób otrzymywania objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal w środowisku nadkrytycznego rozpuszczalnika amoniakalnego z dodatkiem mineralizatora, według wynalazku polega na tym, że w autoklawie przy zastosowaniu azydków metali alkalicznych wytwarza się nadkrytyczny i rozpuszczalnik amoniakalny, zawierający jony metali alkalicznych, w którym rozpuszczany jest materiał źródłowy zawierający gal i dokonuje się krystalizacji azotku zawierającego gal z nadkrytycznego roztworu

na powierzchni zarodka w temperaturze wyższej i/lub ciśnieniu niższym niż w przypadku rozpuszczania materiału źródłowego.

Bardziej szczegółowo, sposób otrzymywania objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal w środowisku nadkrytycznego rozpuszczalnika amoniakalnego z dodatkiem mineralizatora, według wynalazku polega na tym, że azotek zawierający gal posiada ujemny współczynnik rozpuszczalności w nadkrytycznym rozpuszczalniku amoniakalnym wytworzonym w autoklawie przy zastosowaniu azydków metali alkalicznych, zatem rozpuszcza się materiał źródłowy zawierający gal w takich warunkach i co najmniej w strefie autoklawu, w której umieszczony został zarodek, w wyniku odpowiedniego zwiększenia temperatury lub odpowiedniego zmniejszenia ciśnienia wytwarza się przesycenie roztworu względem zarodka, i poprzez kontrolę stężenia na poziomie, przy którym spontaniczna krystalizacja jest zaniedbywalna, prowadzi się krystalizację azotku zawierającego gal na powierzchni umieszczonego w autoklawie zarodka.

Korzystnie, sposobem według wynalazku wytwarza się azotek zawierający gal mający postać $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, gdzie $0 \leq x \leq 1$.

Jako mineralizator stosuje się zgodnie z wynalazkiem azydki metali alkalicznych to LiN_3 , NaN_3 , KN_3 , CsN_3 lub ich mieszaniny. Stosunek molowy wprowadzanych azydków metali alkalicznych do amoniaku wynosi od 1:200 do 1:2. Zastosowanie azydków metali alkalicznych jako mineralizatora w sposobie według wynalazku pozwala na uzyskanie monokrystalicznego produktu o wyższej czystości. Zastosowany mineralizator ma również korzystny wpływ na szybkość wzrostu kryształów na zarodku.

Wynalazek ilustrują bliżej załączone rysunki, na których:

Fig. 1 przedstawia wykres zmiany w czasie temperatury w autoklawie przy $p = \text{const}$ oraz ilustruje związek pomiędzy zmianami temperatury a procesami rozpuszczania i krystalizacji według niniejszego wynalazku,

Fig. 2 przedstawia wykres zmiany w czasie ciśnienia w autoklawie przy $T = \text{const}$ oraz ilustruje związek pomiędzy zmianami ciśnienia a procesami rozpuszczania i krystalizacji według niniejszego wynalazku,

Fig. 3 przedstawia przekrój osiowy autoklawu i zespołu pieców wykorzystywanego w niniejszym wynalazku,

Fig. 4 przedstawia rysunek perspektywiczny urządzenia do otrzymywania objętościowego monokrystalicznego azotku galu,

Fig. 5 przedstawia wykres zależności rozpuszczalności GaN w nadkrytycznym amoniaku zawierającym amidki potasu (z $\text{KNH}_2:\text{NH}_3 = 0,07$) od ciśnienia dla $T=400^\circ\text{C}$ i $T=500^\circ\text{C}$,

Fig. 6 przedstawia wykres zmiany w czasie temperatury w autoklawie dla opisu Przykładu I,

Fig. 7 przedstawia wykres zmiany w czasie temperatury w autoklawie dla opisu Przykładu II, zaś

Fig. 8 przedstawia wykres zmiany w czasie temperatury w autoklawie dla opisu Przykładu III.

Pierwszy wariant niniejszego wynalazku polega na poprawieniu warunków wzrostu azotku zawierającego gal i umożliwia uzyskanie objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal w procesie selektywnej krystalizacji na powierzchni zarodka, zachodzącej wskutek wytworzenia transportu chemicznego w nadkrytycznym roztworze amoniakalnym, zawierającym jeden lub więcej mineralizatorów o charakterze amonozasadowym.

Jest to sposób znamienny tym, że pozwala na otrzymanie monokrystalicznego objętościowego azotku zawierającego gal dzięki temu, że w autoklawie w wyniku zastosowania azydków metali alkalicznych wytwarza się nadkrytyczny rozpuszczalnik zawierający amoniak oraz jony metali alkalicznych, w którym rozpuszczany jest materiał źródłowy zawierający gal, po czym prowadzi się krystalizację azotku zawierającego gal z roztworu na powierzchni zarodka w warunkach wyższej temperatury lub/i niższego ciśnienia niż dla procesu rozpuszczania materiału źródłowego w nadkrytycznym rozpuszczalniku. W tym wariantie korzystne jest prowadzenie procesu krystalizacji przy takim przesyceniu roztworu nadkrytycznego, aby jak najbardziej ograniczyć spontaniczną krystalizację azotku zawierającego gal. Najkorzystniej jest prowadzić proces krystalizacji selektywnie, tzn. wyłącznie na powierzchni zarodka.

Drugi wariant obecnego wynalazku dotyczy sposobu krystalizacji objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal, znamiennego tym, że w autoklawie wytwarza się przy zastosowaniu azydków metali alkalicznych nadkrytyczny rozpuszczalnik zawierający amoniak oraz jony metali alkalicznych, w którym azotek zawierający gal rozpuszcza się wykazując ujemny temperaturowy współczynnik rozpuszczalności, i przynajmniej w strefie autoklawu, w której umieszczony został zarodek, poprzez odpowiednie zwiększenie temperatury i/lub obniżenie ciśnienia wytwarza się strefę przesycenia roztworu nadkrytycznego względem zarodka i, regulując stężenia tak by spontaniczna krystalizacja azotku zawierającego gal była zaniedbywalna, prowadzi się krystalizację azotku zawierającego gal na powierzchni umieszczonego w autoklawie zarodka.

O ile w drugim wariantie w autoklawie wytworzy się jednocześnie dwie strefy: rozpuszczania i krystalizacji, korzystnie jest kontrolować przesycenie nadkrytycznego roztworu względem zarodka poprzez regulację temperatury rozpuszczania i temperatury krystalizacji. Ponadto sterowanie temperaturą będzie ułatwione, jeśli temperaturę strefy krystalizacji ustali się w zakresie od 300 do 600°C , a różnica temperatur między strefą rozpuszczania i strefą krystalizacji w autoklawie będzie utrzymywana na poziomie poniżej 150°C , a korzystniej

poniżej 100°C. Regulację przesycenia nadkrytycznego roztworu względem zarodka, można prowadzić umieszczając w autoklawie jedną lub więcej przegród oddzielających strefę rozpuszczania (o niskiej temperaturze) od strefy krystalizacji (o wysokiej temperaturze) i kontrolując wielkość przepływu konwekcyjnego między tymi strefami. Ponadto w przypadku utworzenia w autoklawie dwóch stref: rozpuszczania i krystalizacji o odpowiedniej różnicy temperatur, do regulacji przesycenia nadkrytycznego roztworu względem zarodka można użyć materiału źródłowego zawierającego gal, wprowadzanego w postaci krystalicznego GaN, którego całkowita powierzchnia jest większa od całkowitej powierzchni zarodka.

Jako mineralizator wprowadza się jony metali alkalicznych, w postaci metali alkalicznych i/lub związków metali alkalicznych i/lub ich mieszanin, w szczególności nie zawierających pierwiastków grupy XVII (IUPAC 1989), tzn. chlorowców. Takimi jonami metali alkalicznych mogą być jony wybrane spośród Li^+ , Na^+ i K^+ . Szczególnie korzystnym jest wprowadzenie ich w postaci azydków metali alkalicznych takich jak LiN_3 , NaN_3 lub KN_3 , a ilość wprowadzanego azydku metali alkalicznych w stosunku molowym do amoniaku wynosi od 1:200 do 1:2. Rozpuszczany w nadkrytycznym rozpuszczalniku materiał źródłowy jest azotkiem zawierającym gal lub prekursorem azotku galu, który może tworzyć związki galowe rozpuszczalne w nadkrytycznym rozpuszczalniku. Wprawdzie metoda opisana w niniejszym wynalazku opiera się na reakcjach w środowisku o charakterze czysto amonozasadowym, dopuszczalne jest jednak zastosowanie w niej materiału źródłowego w postaci azotku zawierającego gal otrzymanego metodą HVPE czy też inną metodą chemiczną, o ile zawarty w nim chlор lub inne pierwiastki Grupy XVII nie wpływają negatywnie na środowisko reakcji.

Materiałem źródłowym może być azotek zawierający gal podlegający odwracalnemu procesowi rozpuszczania w nadkrytycznym rozpuszczalniku amoniakalnym. Można też zastosować jego połączenie z metalicznym galem, który ulega nieodwracalnej reakcji w nadkrytycznym rozpuszczalniku.

Użycie jako azotku zawierającego gal azotku galu ułatwia sterowanie procesem krystalizacji. Korzystnie jest zastosować zarodki z monokrystalicznego GaN, ale można też stosować GaN otrzymany metodą HVPE, jak również uzyskany metodami topnikowymi (flux methods), zarodki otrzymane metodą wysokociśnieniową (High Nitrogen Pressure, HNP) lub zarodki posiadające powierzchnię A ($11\bar{2}0$), M ($1\bar{1}00$) lub R ($1\bar{1}02$) wycięte z objętościowego monokryształu uzyskanego z nadkrytycznego roztworu amoniakalnego. Do prowadzenia krystalizacji można też zastosować stronę azotową powierzchni C (0001).

W niniejszym wynalazku proces rozpuszczania i proces krystalizacji prowadzone są zazwyczaj równolegle, przy ich jednoczesnym rozdzieleniu przestrzennym w autoklawie. Innymi słowy, w autoklawie wytwarza się nadkry-

tyczny rozpuszczalnik amoniakalny zawierający jony metali alkalicznych, w którym rozpuszczany jest materiał źródłowy zawierający gal i w warunkach wyższej temperatury i/lub niższego ciśnienia niż dla procesu rozpuszczania materiału źródłowego, dokonuje się krystalizacji azotku zawierającego gal z nadkrytycznego roztworu na powierzchni zarodka.

W pierwszym wariantie zaleca się, by do procesu rozpuszczania materiału źródłowego zawierającego gal, dodać odrębny proces przeprowadzania nadkrytycznego roztworu do warunków o wyższej temperaturze i/lub niższym ciśnieniu. W wariantie drugim w autoklawie równocześnie tworzy się przynajmniej dwie strefy różniące się temperaturą, materiał źródłowy zawierający gal umieszczony zostaje w strefie rozpuszczania o niskiej temperaturze, zaś zarodek w strefie krystalizacji o wysokiej temperaturze. Różnicę temperatur między strefą rozpuszczania a strefą krystalizacji należy ustalić tak, by zapewniła transport chemiczny w nadkrytycznym roztworze, który zasadniczo zachodzi przez konwekcję. Różnica temperatur między strefą rozpuszczania i strefą krystalizacji ma wartość większą niż 1°C, korzystniej od 5 do 150°C, a najkorzystniej niższą niż 100°C.

Sposobem według wynalazku można wytwarzać azotek zawierający gal mający postać $Al_xGa_{1-x}In_yN$, gdzie $0 \leq x < 1$, $0 \leq y < 1$, $0 \leq x+y < 1$, korzystniej $Al_xGa_{1-x}N$, gdzie $0 \leq x < 1$. W zależności od zastosowań może on zawierać domieszki typu donorowego, akceptorowego czy magnetycznego. Rozpuszczalnik nadkrytyczny zdefiniowany jest następująco: zawiera NH_3 i/lub jego pochodne oraz mineralizator zawierający jony metali alkalicznych, a przynajmniej jony litu, sodu lub potasu, wprowadzany przynajmniej częściowo w postaci azydków metali alkalicznych. Mineralizator może mieć postać metalu alkalicznego w formie pierwiastkowej lub też może być wprowadzony w formie związków zawierających azot i/lub wodór, takich jak wodorki, amidki, imidki, amido-imidki, azotki oraz azydki. Wszystkie te rodzaje związków w podwyższonych temperaturach nadają rozpuszczalnikowi nadkrytycznemu charakter amonozasadowy. Metale alkaliczne mogą być również wprowadzane w postaci stopów i związków międzymetalicznych oraz mieszanin tychże.

Materiał źródłowy składa się zasadniczo z azotku zawierającego gal lub jego prekursorów wybranych z grupy składającej się z azydków, imidków, amido-imidków, amidków, wodorków, związków metalicznych i stopów zawierających gal, jak również metalicznego galu. Definicja prekursora zamieszczona jest w dalszej części tekstu.

Zarodek w niniejszym wynalazku posiada co najmniej krystaliczną warstwę azotku zawierającego gal lub inne pierwiastki grupy XIII (IUPAC 1989) i korzystnie powierzchniowa gęstość dyslokacji tej warstwy jest niższa niż $10^6/cm^2$.

Krystalizacja azotku zawierającego gal według wynalazku może odbywać się w temperaturach od 100 do 800°C, korzystniej od 300 do 600°C, a

najkorzystniej od 400 do 550°C. Ciśnienie podczas krystalizacji azotku zawierającego gal może wynosić od 10 do 1000MPa, korzystniej od 100 do 550MPa, a najkorzystniej od 150 do 300MPa.

Zawartość jonów metali alkalicznych w nadkrytycznym rozpuszczalniku jest regulowana tak, by zapewnić właściwe wartości rozpuszczalności materiału źródłowego oraz azotku zawierającego gal, a stosunek molowy jonów metali alkalicznych do pozostałych składników w nadkrytycznym roztworze jest regulowany w zakresie od 1:200 do 1:2, korzystniej od 1:100 do 1:5, a najkorzystniej od 1:20 do 1:8.

W niniejszym wynalezku uzyskuje się wzrost monokrystalicznego azotku zawierającego gal wytwarzając transport chemiczny w nadkrytycznym rozpuszczalniku zawierającym jeden lub więcej mineralizatorów o charakterze amonozasadowym. Jest to więc technika krystalizacji z roztworu o charakterze amonozasadowym, a terminy używane w tym wynalezku należy rozumieć według niżej przedstawionych definicji:

Azotek zawierający gal jest związkiem chemicznym posiadającym w swojej strukturze co najmniej atom galu i atom azotu, jest to zatem co najmniej związek dwuskładnikowy GaN, związek trójskładnikowy AlGaN, InGaN oraz związek czteroskładnikowy AlInGaN, a skład innych pierwiastków względem galu w jego strukturze może być zmieniany w stopniu, który nie koliduje z amonozasadowym charakterem techniki krystalizacji.

Objętościowy monokrystaliczny azotek zawierający gal oznacza monokrystaliczne podłoże z azotkiem zawierającego gal, na którym metodą MOCVD lub metodami wzrostu epitaksjalnego takimi jak np. HVPE mogą być wytwarzane urządzenia optoelektroniczne jak np. diody elektroluminescencyjne (LED) czy diody laserowe (LD).

Prekursor azotku zawierającego gal jest substancją lub mieszaniną zawierającą co najmniej gal, a ponadto mogącą zawierać metale alkaliczne, pierwiastki grupy XIII (wg IUPAC 1989), azot i/lub wodór, oraz metaliczny gal, jego stopy lub związki metaliczne, wodorki, amidki, imidki, amido-imidki i azydki, które mogą tworzyć związki galowe rozpuszczalne w zdefiniowanym poniżej nadkrytycznym rozpuszczalniku amoniakalnym.

Materiałem źródłowym zawierającym gal jest azotek zawierający gal lub jego prekursor. Jako materiał źródłowy można użyć GaN otrzymany metodami topnikowymi (flux methods), metodą HNP, metodą HVPE, lub polikrystaliczny GaN uzyskany z metalicznego galu w wyniku reakcji w nadkrytycznym rozpuszczalniku amoniakalnym.

Nadkrytycznym rozpuszczalnikiem amoniakalnym jest nadkrytyczny rozpuszczalnik, składający się co najmniej z amoniaku, w którym zawarty jest jeden lub więcej rodzajów jonów metali alkalicznych, służący do rozpuszczenia azotku zawierającego gal.

Mineralizatorem jest substancja dostarczająca do nadkrytycznego rozpuszczalnika amoniakalnego jeden lub więcej rodzajów jonów metali alkalicznych, wspomagająca rozpuszczanie azotku zawierającego gal.

Rozpuszczanie materiału źródłowego zawierającego gal to odwracalny lub nieodwracalny proces tworzenia przez materiał źródłowy rozpuszczalnych w nadkrytycznym rozpuszczalniku związków galowych, na przykład kompleksów galowych. Kompleksy galowe to kompleksowe związki chemiczne, w których ligandy typu NH_3 lub jego pochodnych NH_2^- , NH_2^{2-} otaczają centralnie położony gal.

Nadkrytyczny roztwór amoniakalny oznacza roztwór powstały w wyniku rozpuszczenia w nadkrytycznym rozpuszczalniku amoniakalnym materiału źródłowego zawierającego gal.

Rozpuszczalność: Z naszych doświadczeń wynika, że w wystarczająco wysokiej temperaturze i ciśnieniu, między ciałem stałym, jakim jest azotek zawierający gal a nadkrytycznym roztworem może wystąpić stan równowagi. Dlatego też rozpuszczalność azotku zawierającego gal można zdefiniować jako równowagowe stężenie rozpuszczalnych związków galu otrzymanych we wspomnianym powyżej procesie rozpuszczania azotku zawierającego gal. W tym procesie stężenie równowagowe, tj. rozpuszczalność można regulować dokonując zmian składu rozpuszczalnika, temperatury i/lub ciśnienia.

Ujemny współczynnik temperaturowy rozpuszczalności oznacza, że przy zachowaniu wszystkich pozostałych parametrów, rozpuszczalność jest malejącą funkcją temperatury. Natomiast **dodatni współczynnik ciśnieniowy rozpuszczalności** oznacza, że przy zachowaniu wszystkich pozostałych parametrów rozpuszczalność jest rosnącą funkcją ciśnienia. Nasze badania pozwalają stwierdzić, że rozpuszczalność azotku zawierającego gal w nadkrytycznym rozpuszczalniku amoniakalnym, przynajmniej w zakresie temperatur od 300 do 550°C i ciśnieniu od 100 do 550MPa, wykazuje ujemny współczynnik temperaturowy i dodatni współczynnik ciśnieniowy. Oznacza to przykładowo, że zgodnie z wykresem Fig. 1, po rozpuszczeniu materiału źródłowego w autoklawie utrzymywanym przez 8 dni na poziomie 400°C (czyli po procesie rozpuszczania), można uzyskać ponowną krystalizację azotku galu dzięki zwiększeniu temperatury wewnętrz pieca do 500°C i przy zachowaniu stałego ciśnienia na poziomie 200MPa (proces krystalizacji). Z kolei, zgodnie z wykresem Fig. 2, po rozpuszczeniu materiału źródłowego w autoklawie w warunkach podwyższzonego ciśnienia utrzymywanego przez 2 dni na poziomie 350MPa (czyli po procesie rozpuszczania), można uzyskać ponowną krystalizację azotku galu poprzez obniżenie ciśnienia do 200MPa i przy zachowaniu stałej temperatury 500°C (proces krystalizacji).

Przesycenie: Jeżeli stężenie rozpuszczalnych związków galu w nadkrytycznym roztworze amoniakalnym jest wyższe niż rozpuszczalność

azotku zawierającego gal w danych warunkach fizyko-chemicznych, to **przesycenie** nadkrytycznego roztworu amoniakalnego względem azotku zawierającego gal w tych warunkach można zdefiniować jako różnicę tego stężenia i rozpuszczalności. Rozpuszczając azotek zawierający gal w układzie zamkniętym można osiągnąć stan przesycenia na przykład zwiększać temperaturę lub zmniejszając ciśnienie.

Transport chemiczny azotku zawierającego gal w nadkrytycznym roztworze amoniakalnym to ciągły proces obejmujący rozpuszczanie w nadkrytycznym roztworze materiału źródłowego zawierającego gal, przenoszenie przez nadkrytyczny roztwór rozpuszczalnych związków galowych, jak również krystalizację azotku zawierającego gal z przesyconego roztworu nadkrytycznego. Ogólnie, siłą napędową transportu chemicznego może być różnica temperatur, różnica ciśnień, różnica stężeń, lub też chemiczne lub fizyczne różnice pomiędzy rozpuszczanym materiałem źródłowym, a produktem krystalizacji. Dzięki sposobowi według wynalazku można uzyskać objętościowy monokrystaliczny azotek zawierający gal w wyniku transportu chemicznego w warunkach różnicy temperatur, przy czym konieczne jest utrzymywanie wyższej temperatury w strefie krystalizacji niż w strefie rozpuszczania.

Zarodek został wymieniony w treści opisu. Ze względu na to, że ma on zasadniczy wpływ na jakość krystalizowanego azotku zawierającego gal, należy wybrać zarodek dobrej jakości, takiej samej jak uzyskiwany kryształ. W szczególności można zastosować zarodek posiadający powierzchnię homoepitaksjalną wykazującą przewodnictwo elektryczne typu n, np. domieszkowaną Si. Tego typu zarodki są wytwarzane metodami wzrostu azotków zawierających gal z fazy gazowej, takimi jak HVPE czy MOCVD, a domieszkowanie Si podczas procesu wzrostu w ilości od 10^{16} do $10^{21}/\text{cm}^3$ nadaje im przewodnictwo elektryczne typu n. Można też użyć zarodka złożonego, w którym na podłożu typu np. SiC, bezpośrednio lub za pośrednictwem buforowej warstwy AlN, osadzono warstwę GaN domieszkowaną Si.

Spontaniczna krystalizacja z przesyconego nadkrytycznego roztworu amoniakalnego oznacza niepożądaną proces nukleacji i wzrostu kryształów azotku zawierającego gal pojawiający się wewnątrz autoklawu w dowolnym miejscu za wyjątkiem powierzchni zarodka. Definicja obejmuje też wzrost na powierzchni zarodka, w którym uzyskiwany kryształ ma orientację odmienną od orientacji zarodka.

Selektywna krystalizacja na zarodku oznacza proces krystalizacji zachodzącej na powierzchni zarodka w nieobecności spontanicznej krystalizacji, lub też gdy spontaniczna krystalizacja występuje w zaniedbywalnym stopniu. Jest to proces niezbędny dla otrzymania monokryształu objętościowego, a zazwyczaj jeden z elementów niniejszego wynalazku.

Temperatura i ciśnienie reakcji: W przykładach przedstawionych w niniejszym wynalazku pomiar rozkładu temperatury wewnątrz autoklawu został

wykonany przy pustym autoklawie, a więc bez nadkrytycznego roztworu amoniakalnego. Wobec tego nie są to rzeczywiste temperatury procesu prowadzonego w warunkach nadkrytycznych. Pomiar ciśnienia był dokonywany bezpośrednio lub obliczany na podstawie danych fizykochemicznych rozpuszczalnika amoniakalnego dla zakładanej temperatury procesu i objętości autoklawu.

Autoklaw zawiera zamkniętą komorę reakcyjną, w której przeprowadzana jest krystalizacja w środowisku o charakterze amonozasadowym w zakresie temperatur i ciśnień wspomnianych powyżej.

Zgodnie z korzystnym przykładem realizacji, sposób według wynalazku pozwala na oddzielenie procesu rozpuszczania materiału źródłowego i procesu krystalizacji na zarodku poprzez przeprowadzenie roztworu nadkrytycznego do wyższej temperatury i/lub niższego ciśnienia, w których następuje krystalizacja azotku zawierającego gal na powierzchni zarodka. Ponadto obejmuje on możliwość jednoczesnegotworzenia w autoklawie przynajmniej dwóch stref różniących się temperaturą, przy czym materiał źródłowy zawierający gal jest umieszczony w strefie rozpuszczania o niższej temperaturze, zaś zarodek jest umieszczony w strefie krystalizacji o wyższej temperaturze. Różnica temperatur między strefą rozpuszczania a strefą krystalizacji jest regulowana tak, by zapewnić zachodzący przez konwekcję transport chemiczny w nadkrytycznym roztworze, przy czym różnica temperatur między strefą rozpuszczania i strefą krystalizacji ma wartość większą niż 1°C. Azotek zawierający gal ma postać $Al_xGa_{1-x}N$, ($0 \leq x < 1$) i może zawierać domieszki typu donorowego, akceptorowego czy magnetycznego. Rozpuszczalnikiem nadkrytycznym może być NH_3 zawierający jony metali alkalicznych i/lub jego pochodne. Materiał źródłowy składa się zasadniczo z azotku zawierającego gal lub jego prekursorów wybranych z grupy składającej się z azydków, imidków, amido-imidków, amidków, wodorków, związków metalicznych i stopów zawierających gal, jak również metalicznego galu. Zarodek posiada przynajmniej krystaliczną warstwę azotku zawierającego gal lub inne pierwiastki grupy XIII (wg IUPAC, 1989), która ponadto może być domieszkowana Si w ilości od 10^{16} do $10^{21}/cm^3$.

Krystalizacja azotku zawierającego gal odbywa się w temperaturze od 100 do 800°C i ciśnieniu od 10 do 1000 MPa, a zawartość jonów metali alkalicznych w nadkrytycznym rozpuszczalniku jest regulowana tak, by zapewnić właściwe wartości rozpuszczalności materiału źródłowego oraz azotku zawierającego gal. Stosunek molowy jonów metali alkalicznych do pozostałych składników w nadkrytycznym rozpuszczalniku jest regulowany w zakresie od 1:200 do 1:2.

Urządzenie do otrzymywania monokrystalicznego azotku zawierającego gal składa się z autoklawu dotworzenia nadkrytycznego rozpuszczalnika, wyposażonego w instalację do ustalenia przepływu konwekcyjnego oraz pieca lub zespołu pieców wyposażonego lub wyposażonych w urządzenia grzejne i/lub urządzenia chłodzące. Zespół pieców ma strefę wysokotemperaturową,

pokrywającą się ze strefą krystalizacji autoklawu posiadającą urządzenia grzejne oraz strefę niskotemperaturową, pokrywającą się ze strefą rozpuszczania autoklawu z urządzeniami grzejnymi i/lub chłodzącymi. Ponadto można użyć zespół pieców ze strefą wysokotemperaturową posiadającą urządzenia grzejne i/lub chłodzące, oraz strefą niskotemperaturową z urządzeniami grzejnymi i/lub chłodzącymi. Instalacja do ustalenia przepływu konwekcyjnego może być wykonana w formie przegrody poziomej lub przegród poziomych posiadających centralne i/lub obwodowe otwarcia, rozdzielających strefę krystalizacji i strefę rozpuszczania. W autoklawie materiał źródłowy umieszczony jest w strefie rozpuszczania, a zarodek - w strefie krystalizacji. Przepływ nadkrytycznego roztworu pomiędzy strefami rozpuszczania i krystalizacji jest ustalany przez wyżej wymienioną instalację. Strefa rozpuszczania znajduje się powyżej przegrody poziomej, zaś strefa krystalizacji znajduje się poniżej przegrody poziomej.

Do realizacji sposobu według wynalazku korzystnie jest zastosować następujące urządzenie, przedstawione schematycznie na Fig. 3 i Fig. 4, opisane bardziej szczegółowo w dalszej części opisu.

Przeprowadzone badania wykazały, że najlepszy uzyskany objętościowy monokrystaliczny GaN może posiadać gęstość dyslokacji poniżej $10^4/\text{cm}^2$ i jednocześnie szerokość połówkową refleksu rentgenowskiego od płaszczyzny (0002) poniżej 60 arcsec, co gwarantuje odpowiednią jakość i żywotność urządzeń półprzewodnikowych tworzonych przy jego użyciu. Jednocześnie z uwagi na przewodnictwo elektryczne podłoża, można na nie nanieść elektrodę typu n.

GaN wykazuje dobrą rozpuszczalność w nadkrytycznym NH_3 , o ile wprowadzi się do niego metale alkaliczne lub ich związki, takie jak KNH_2 . Wykres z Fig. 5 przedstawia rozpuszczalność GaN w nadkrytycznym rozpuszczalniku w funkcji ciśnienia dla temperatur 400 i 500°C, przy czym rozpuszczalność jest zdefiniowana poprzez procent molowy: $S_m \equiv \text{GaN}^{\text{roztwór}} : (\text{KNH}_2 + \text{NH}_3) \times 100\%$. W zaprezentowanym przypadku rozpuszczalnikiem jest roztwór KNH_2 w nadkrytycznym amoniaku o stosunku molowym $x \equiv \text{KNH}_2 : \text{NH}_3$ równym 0,07. Należy się spodziewać, że rozpuszczalność S_m jest gładką funkcją temperatury, ciśnienia oraz zawartości mineralizatora, wyrażającą się wzorem $S_m \equiv S_m(T, p, x)$. Niewielkie zmiany S_m można wyrazić następująco:

$$\Delta S_m \approx (\partial S_m / \partial T)_{p,x} \Delta T + (\partial S_m / \partial p)_{T,x} \Delta p + (\partial S_m / \partial x)_{T,p} \Delta x,$$

gdzie pochodne cząstkowe $(\partial S_m / \partial T)_{p,x}$, $(\partial S_m / \partial p)_{T,x}$, $(\partial S_m / \partial x)_{T,p}$ określają zachowanie S_m ze zmianą poszczególnych parametrów. W niniejszym opisie pochodne te są nazywane „współczynnikami” (np. $(\partial S_m / \partial T)_{p,x}$ jest „temperaturowym współczynnikiem rozpuszczalności”).

Z wykresu przedstawionego na Fig. 5 wynika, że rozpuszczalność jest rosnącą funkcją ciśnienia oraz malejącą funkcją temperatury. Zależności te umożliwiają otrzymywanie objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal poprzez jego rozpuszczanie w warunkach wyższej

rozpuszczalności oraz krystalizację w warunkach niższej rozpuszczalności. Ujemny współczynnik temperaturowy oznacza, że w obecności gradientu temperatury transport chemiczny azotku zawierającego gal wystąpi ze strefy rozpuszczania o niższej temperaturze do strefy krystalizacji o wyższej temperaturze. Okazało się, że również inne związki galu, a nawet gal metaliczny, mogą być źródłem amonowych kompleksów galowych. Na przykład, do rozpuszczalnika o podanym wyżej składzie można wprowadzić kompleksy galowe wychodząc z najprostszego substratu, jakim jest metaliczny gal. Następnie, poprzez odpowiednią zmianę warunków (np. podwyższenie temperatury), otrzymuje się roztwór przesycony względem azotku zawierającego gal i uzyskuje krystalizację na zarodku. Sposób według wynalazku umożliwia wzrost objętościowego, monokrystalicznego azotku zawierającego gal na zarodku i prowadzi w szczególności do wytworzenia stochiometrycznego azotku galu, otrzymywanego w postaci monokrystalicznej objętościowej warstwy na zarodku z azotku galu. Ze względu na fakt, że monokryształ taki jest otrzymywany w nadkrytycznym roztworze zawierającym jony metali alkalicznych, to również i on zawiera metale alkaliczne w ilości wyższej niż 0,1 ppm. Natomiast ze względu na chęć utrzymania czysto zasadowego charakteru nadkrytycznego roztworu, przede wszystkim w celu uniknięcia korozji aparatury, do rozpuszczalnika celowo nie wprowadza się halogenków. Sposób według wynalazku pozwala również na celowe zastąpienie od 0,05 do 0,5 Ga przez Al. Możliwość płynnej zmiany składu oznacza możliwość regulacji stałej sieci otrzymywanego azotku. Co więcej, objętościowy monokrystaliczny GaN może być domieszkowany domieszkami typu donorowego (np. Si, O) i/lub akceptorowego (np. Mg, Zn) i/lub magnetycznego (np. Mn, Cr) w koncentracjach od 10^{17} do $10^{21}/\text{cm}^3$. Domieszki te zmieniają optyczne, elektryczne i magnetyczne właściwości azotku zawierającego gal. Jeśli chodzi o inne właściwości fizyczne, powstający objętościowy monokrystaliczny azotek galu posiada powierzchniową gęstość dyslokacji poniżej $10^6/\text{cm}^2$, korzystniej poniżej $10^5/\text{cm}^2$, zaś najkorzystniej poniżej $10^4/\text{cm}^2$. Ponadto, jego szerokość połówkowa refleksu rentgenowskiego od płaszczyzny (0002) wynosi poniżej 60 arcsec, korzystniej poniżej 300 arcsec, a najkorzystniej poniżej 60 arcsec. Najlepszy uzyskany objętościowy monokrystaliczny azotek galu może posiadać gęstość defektów niższą od $10^4/\text{cm}^2$ i jednocześnie szerokość połówkową refleksu rentgenowskiego od płaszczyzny (0002) poniżej 60 arcsec.

Badania przeprowadzone przez autorów niniejszego wynalazku pokazały, że jony metali alkalicznych mogą być wprowadzane do nadkrytycznego rozpuszczalnika amoniakalnego w postaci nie tylko pierwiastków, bądź związków takich wodorki, amidki, imidki, amido-imidki, czy też azotki tychże metali, ale również w postaci azydków. Azydki metali alkalicznych, przykładowo NaN_3 , rozpuszczają się w nadkrytycznym rozpuszczalniku amoniakalnym, przykładowo amoniaku, dysocjując na jony Na^+ i N_3^- . Z przeprowadzonych doświadczeń wynika, że w warunkach procesu - w sposobie według wynalazku, do

temperatury ok. 250°C amoniakalny roztwór azydu jest stabilny chemicznie i bardzo słabo reaguje z materiałem źródłowym, przykładowo z metalicznym gallem. W takich warunkach azydek nie pełni wymaganej roli mineralizatora o charakterze amonozasadowym. Jednakże gdy temperatura rozpuszczalnika nadkrytycznego przekroczy 300°C , następuje szybki rozkład jonu azydkowego N_3^- z wydzieleniem cząsteczkowego azotu N_2 . W tych warunkach azydek zaczyna pełnić funkcję mineralizatora, w szczególności umożliwiając rozpuszczanie materiału źródłowego i krystalizację azotku zawierającego gal.

Urządzenie do otrzymywania objętościowego monokryształu azotku zawierającego gal przedstawione zostało na załączonym rysunku Fig. 3 i Fig. 4. Podstawowym składnikiem urządzenia jest autoklaw 1 do uzyskania rozpuszczalnika w stanie nadkrytycznym, zaopatrzony w instalację 2 pozwalającą uzyskać transport chemiczny w roztworze nadkrytycznym wewnątrz autoklawu 1. Autoklaw 1 jest umieszczony w komorze 3 zespołu dwóch pieców 4 zaopatrzonych w urządzenia grzejne 5 i/lub chłodzące 6 i zabezpieczony w żadnym położeniu względem pieców 4 za pomocą śrubowego zespołu blokującego 7. Piece 4 są osadzone na łożu 8 i zabezpieczone za pomocą stalowych taśm 9 owiniętych wokół pieców 4 i łożu 8. Łoże 8 wraz z zespołem pieców 4 jest osadzone obrotowo w podstawie 10 i zabezpieczane w żadnym położeniu kątowym za pomocą blokady kołkowej 11, dzięki czemu reguluje się szybkość oraz rodzaj przepływu konwekcyjnego w autoklawie 1. W autoklawie 1 umieszczonym w zespole pieców 4 występuje przepływ konwekcyjny nadkrytycznego roztworu, ustalany instalacją 2, wykonaną w formie przegrody poziomej 12 zajmującej powyżej 70% powierzchni przekroju poprzecznego autoklawu, rozdzielającą w autoklawie 1 strefę rozpuszczania 13 i strefę krystalizacji 14. Przegroda pozioma 12 umieszczona jest w miejscu położonym mniej więcej w połowie długości autoklawu. Wysokość temperatury poszczególnych stref w autoklawie 1, w zakresie temperatur od 100 do 800°C , jest ustalana na piecach 4 za pomocą urządzenia sterowniczego 15. W autoklawie 1 strefa rozpuszczania 13 pokrywająca się ze strefą niskotemperaturową zespołu pieców 4, jest umiejscowiona powyżej poziomej przegrody lub poziomych przegród 12 i wprowadza się w tą strefę 13 materiał źródłowy 16. Materiał źródłowy wprowadzany jest w ilości takiej, by jego objętość nie przekraczała 50% objętości strefy rozpuszczania. Materiał źródłowy w postaci metalicznego galu, wprowadzany jest do tygli w ilości takiej, by objętość ograniczona tyglami nie przekraczała 80% objętości strefy rozpuszczania. Strefa krystalizacji 14 pokrywa się ze strefą wysokotemperaturową pieca 4 i jest umiejscowiona poniżej poziomej przegrody lub poziomych przegród 12. W strefie tej osadzony jest zarodek 17, przy czym miejsce osadzenia tego zarodka 17 jest ustalone poniżej miejsca krzyżowania się konwekcyjnego strumienia wznoszącego i opadającego, ale nieco powyżej dna pieca. Strefa, w której znajduje się regulująca przepływ konwekcyjny instalacja 2, wyposażona jest w urządzenie chłodzące umożliwiające jej schłodzenie 6. Dzięki temu tworzy się określona różnica temperatur pomiędzy strefą

rozpuszczania 13 a strefą krystalizacji 14. Na wysokości dna strefy krystalizacji znajduje się urządzenie chłodzące 18, które pozwala na jej szybkie schłodzenie po zakończeniu procesu, co wydatnie zapobiega rozpuszczaniu się kryształu w czasie wychładzania pieca po procesie krystalizacji.

Otrzymany monokrystaliczny objętościowy azotek zawierający gal, nie tylko ze względu na dobrą jakość krystaliczną, ale również na niską zawartość zanieczyszczeń takich jak tlen, może być stosowany jako materiał podłożowy dla optoelektronicznych urządzeń półprzewodnikowych opartych na azotkach, w szczególności dla diod laserowych.

Przykład I

W wysokociśnieniowym autoklawie o objętości 84 cm^3 (Fig. 4) w strefie rozpuszczania umieszczono 6,0 g materiału źródłowego w postaci płytka azotku galu wyprodukowanego metodą HVPE o grubości ok. $200 \text{ }\mu\text{m}$ oraz 0,27 g metalicznego Ga o czystości 6N, a w strefie krystalizacji umieszczono 0,5 g zarodków GaN otrzymanych również metodą HVPE. Następnie do autoklawu wprowadzono 9,8 g azydku sodu (5N) oraz napełniono autoklaw 39 g amoniaku (5N) i zamknięto. Autoklaw został potem wprowadzony do zespołu pieców i zagrzały do temperatury 300°C . Po upływie dwóch dni, w czasie których nastąpił rozkład azydku i powstał rozpuszczalnik o charakterze amonozasadowym, co umożliwiło całkowite rozpuszczenie metalicznego Ga, temperaturę strefy rozpuszczania zwiększyono do 400°C , zaś temperaturę strefy krystalizacji zwiększyono do 500°C i w tych warunkach utrzymywano autoklaw przez następne 14 dni (wykres Fig. 6). W tych warunkach spodziewane ciśnienie wewnętrz autoklawu wynosi około 230 MPa. Ciśnienie rzeczywiste wynosiło ok. 330 MPa, przy czym wzrost ten był spowodowany przez gazowy azot powstający w wyniku rozkładu azydku. Po procesie stwierdzono częściowe rozpuszczenie materiału źródłowego w strefie rozpuszczania oraz przyrost azotku galu na zarodkach w strefie krystalizacji. Wykryształowany na zarodkach azotek galu miał formę obustronnie narośniętych warstw o całkowitej grubości ok. $800 \text{ }\mu\text{m}$.

Przykład II

W wysokociśnieniowym autoklawie o objętości 84 cm^3 (Fig. 4) w strefie rozpuszczania umieszczono 6,0 g materiału źródłowego w postaci płytka azotku galu wyprodukowanego metodą HVPE o grubości ok. $200 \text{ }\mu\text{m}$ oraz 1,05 g metalicznego Ga o czystości 6N, a w strefie krystalizacji umieszczono 0,7 g zarodków GaN otrzymanych również metodą HVPE. Następnie do autoklawu wprowadzono 4,9 g azydku sodu (5N), 2,9 g metalicznego potasu (4N) oraz napełniono autoklaw 39 g amoniaku (5N) i zamknięto. Autoklaw został potem wprowadzony do zespołu pieców i zagrzały do temperatury 300°C . Po upływie dwóch dni, w czasie których nastąpił rozkład azydku i powstał rozpuszczalnik o charakterze amonozasadowym, co umożliwiło całkowite rozpuszczenie metalicznego Ga, autoklaw zagrzały do temperatury 500°C . Następnie po upływie 1 dnia temperaturę strefy rozpuszczania zmniejszyono do 450°C , zaś

temperaturę strefy krystalizacji zwiększoną do 550°C i w tych warunkach utrzymywano autoklaw przez następne 7 dni (wykres Fig. 7). W tych warunkach spodziewane ciśnienie wewnętrz autoklawu wynosi około 260 MPa. Ciśnienie rzeczywiste wynosiło ok. 310 MPa, przy czym wzrost ten był spowodowany przez gazowy azot powstający w wyniku rozkładu azydku. Po procesie stwierdzono częściowe rozpuszczenie materiału źródłowego w strefie rozpuszczania oraz przyrost azotku galu na zarodkach w strefie krystalizacji. Wykryształzowany na zarodkach azotek galu miał formę obustronnie narośniętych warstw o całkowitej grubości ok. 700 μm .

Przykład III

W wysokociśnieniowym autoklawie o objętości 84 cm^3 (Fig. 4) w strefie rozpuszczania umieszczono 8 g materiału źródłowego w postaci metalicznego Ga o czystości 6N, a w strefie krystalizacji umieszczono 0,5 g zarodków GaN otrzymanych metodą HVPE o grubości ok. 250 μm . Następnie do autoklawu wprowadzono 4,9 g azydku sodu (5N) oraz napełniono autoklaw 38 g amoniaku (5N) i zamknięto. Poprzez powolne grzanie (0,35°C/min) temperaturę w strefie rozpuszczania podniesiono do 500°C, jednocześnie utrzymując temperaturę w strefie krystalizacji na poziomie 300°C. Temperatura 500°C w strefie rozpuszczania została osiągnięta po upływie około 1 dnia (Fig. 8). Po upływie 3 dni, w czasie których nastąpił rozkład azydku i powstał rozpuszczalnik o charakterze amonozasadowym, co umożliwiło częściowe przeprowadzenie galu do roztworu oraz całkowite przereagowanie nierożpuszczonego galu do polikrystalicznego GaN, temperaturę strefy krystalizacji szybko (ok. 2°C/min) podniesiono do 550°C. W tych warunkach utrzymywano autoklaw przez następne 14 dni (Fig. 8). Spodziewane ciśnienie wewnętrz autoklawu wynosi około 270 MPa. Ciśnienie rzeczywiste wynosiło ok. 330 MPa, przy czym wzrost ten był spowodowany przez gazowy azot powstający w wyniku rozkładu azydku. W wyniku procesu nastąpiło częściowe rozpuszczenie materiału źródłowego (tj. polikrystalicznego GaN) w strefie rozpuszczania oraz krystalizacja azotku galu na zarodkach w formie obustronnych monokrystalicznych warstw o łącznej grubości około 1,6 mm.

Tak uzyskane kryształy poddano następującym procesom, aby można było wykorzystać go jako podłoże do nanoszenia warstw epitaksjalnych:

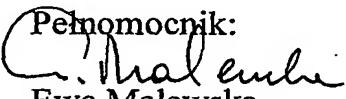
- 1) Monokrystaliczną warstwę o grubości 3 mm osadzoną na zarodku z GaN uzyskanego metodą HVPE umieszczono w piecu i poddano wygrzewaniu temperaturze od 600°C do 900°C w atmosferze azotu zawierającego nieznaczne ilości tlenu w czasie od 1 do 5 godzin.
- 2) Następnie próbę umieszczono w pile drutowej produkcji firmy Takatori Corp. Próbę ustawiono pod kątem nachylenia poniżej 1 stopnia, aby nadać jej odchylenie od osi głównej kryształu (ang. *off-angle*). Następnie piłą drutową pocięto próbę na 3 płytki, uzyskując w ten sposób próbki o odchyleniu od osi głównej kryształu od 0,05 do 0,2 stopni.

- 3) Następnie próbki te umieszczono w piecu i poddano ponownemu wygrzewaniu przez od 1 do 5 godzin w atmosferze azotu zawierającego nieznaczne ilości tlenu i w temperaturze od 600°C do 900°C. (Tak przygotowane próbki nazywane są podłożami GaN).
- 4) Następnie podłoż GaN przyklejono klejem do podstawek stosowanych do polerowania, umieszczono w szlifierce produkcji firmy Logitech Ltd. i polerowano kolejno z każdej ze stron. W procesie polerowania używano nasypu diamentowego oraz koloidalnej krzemionki lub roztworu tlenku glinu (o pH od 3 do 6 lub od 9 do 11) uzyskując w efekcie szorstkość powierzchni poniżej 10Å.
- 5) Następnie na powierzchni podłoż GaN metodą HVPE w niżej wymienionych warunkach nанiesiono warstwę ochronną GaN lub AlGaN o grubości kilku μm , dzięki czemu uzyskano standaryzowane podłoż typu *template*.
- 6) Ewentualnie na podłożu GaN z powyższą warstwą ochronną lub na podłożu GaN nie zawierającym warstwy ochronnej, metodą HVPE wytworzono warstwę GaN o grubości około 3 mm. Po pocięciu i wypolerowaniu zgodnie z wyżej opisanymi sposobami otrzymano podłoż typu *template* o grubości około 0,5 mm stosowane w urządzeniach optoelektronicznych.

Zgłaszący:

1. AMMONO Sp. z o.o.
2. NICHIA CORPORATION

Pielęgnator:



Ewa Malewska

Rzecznik patentowy

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal w środowisku nadkrytycznego rozpuszczalnika amoniakalnego z dodatkiem mineralizatora, znamienny tym, że w autoklawie przy zastosowaniu azydków metali alkalicznych wytwarza się nadkrytyczny rozpuszczalnik amoniakalny, zawierający jony metali alkalicznych, w którym rozpuszczany jest materiał źródłowy zawierający gal i dokonuje się krystalizacji azotku zawierającego gal z nadkrytycznego roztworu na powierzchni zarodka w temperaturze wyższej i/lub ciśnieniu niższym niż w przypadku rozpuszczania materiału źródłowego.
2. Sposób otrzymywania objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal w środowisku nadkrytycznego rozpuszczalnika amoniakalnego z dodatkiem mineralizatora, znamienny tym, że azotek zawierający gal posiada ujemny współczynnik rozpuszczalności w nadkrytycznym rozpuszczalniku amoniakalnym wytworzonym w autoklawie przy zastosowaniu azydków metali alkalicznych, rozpuszcza się materiał źródłowy zawierający gal w takich warunkach i co najmniej w strefie autoklawu, w której umieszczony został zarodek, w wyniku odpowiedniego zwiększenia temperatury lub odpowiedniego zmniejszenia ciśnienia wytwarza się przesycenie roztworu względem zarodka, i poprzez kontrolę stężenia na poziomie, przy którym spontaniczna krystalizacja jest zaniedbywalna, prowadzi się krystalizację azotku zawierającego gal na powierzchni umieszczonego w autoklawie zarodka.
3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, znamienny tym, że azotek zawierający gal ma postać $Al_xGa_{1-x}N$, gdzie $0 \leq x \leq 1$.
4. Sposób według zastrz. 1 albo 2, znamienny tym, że azydki metali alkalicznych to LiN_3 , NaN_3 , KN_3 , CsN_3 lub ich mieszaniny.

5. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że stosunek molowy wprowadzanych azydków metali alkalicznych do amoniaku wynosi od 1:200 do 1:2.

Zgłaszający:

1. AMMONO Sp. z o.o.
2. NICHIA CORPORATION

Pełnomocnik:

Ewa Malewska

Ewa Malewska
Rzecznik patentowy

3 5 7 6 9 7

6

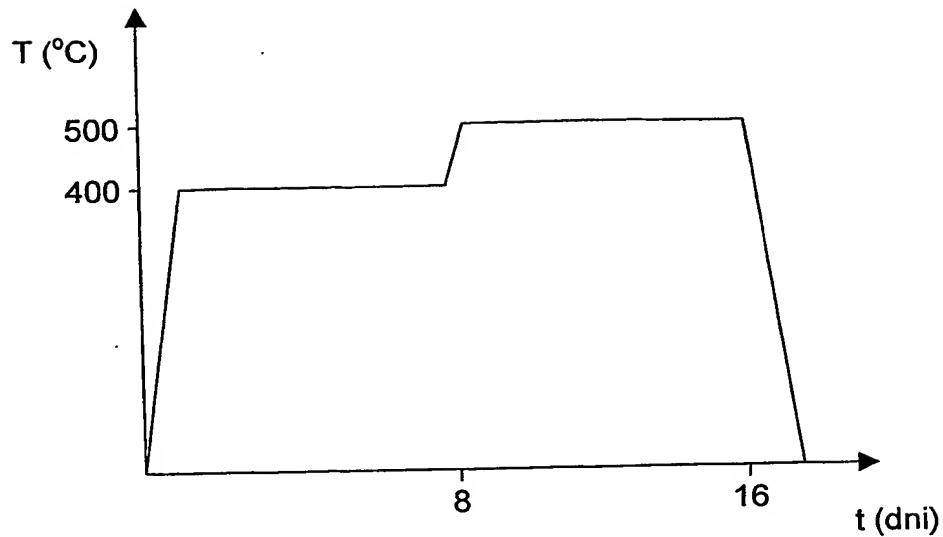


Fig. 1

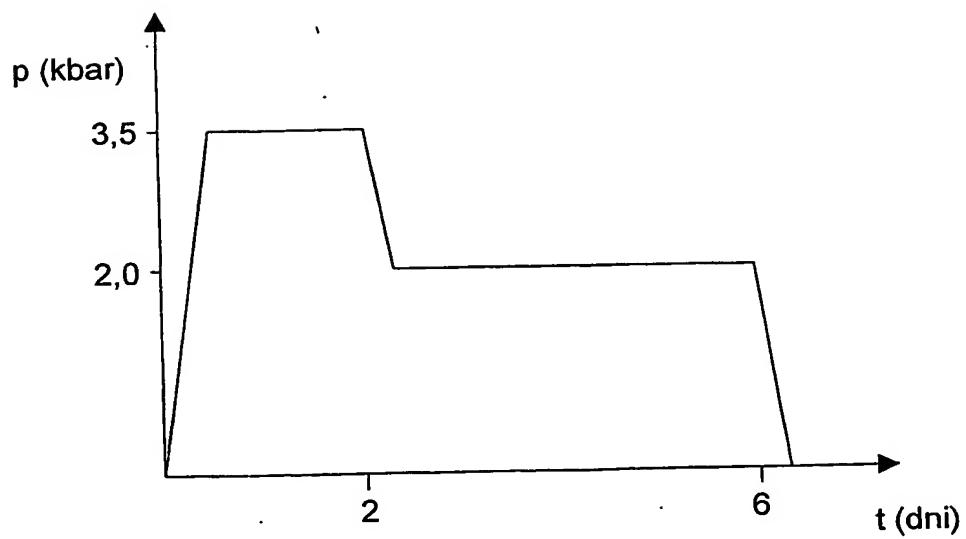


Fig. 2

6.1.1.0.

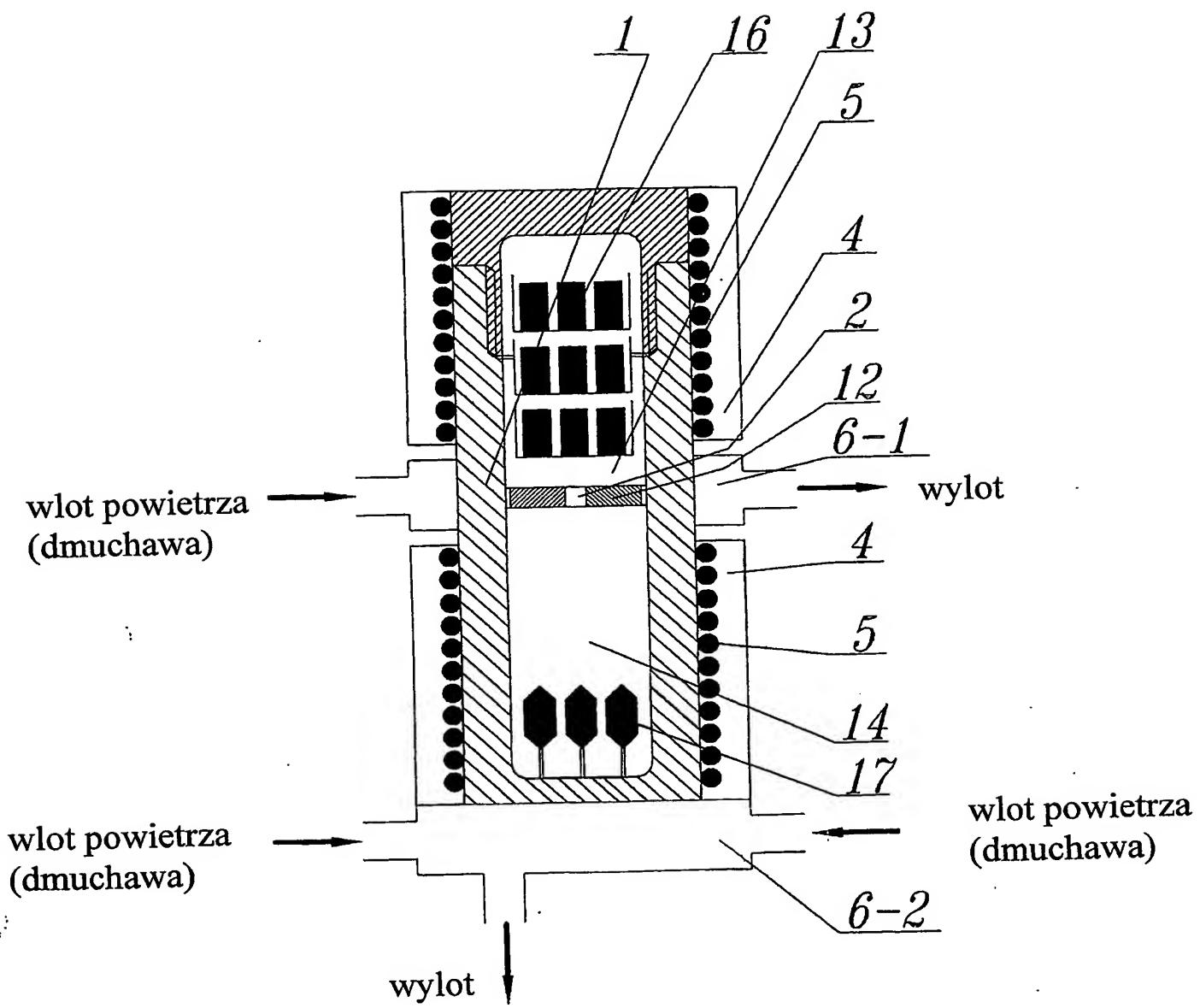


Fig. 3

Q. Malenka

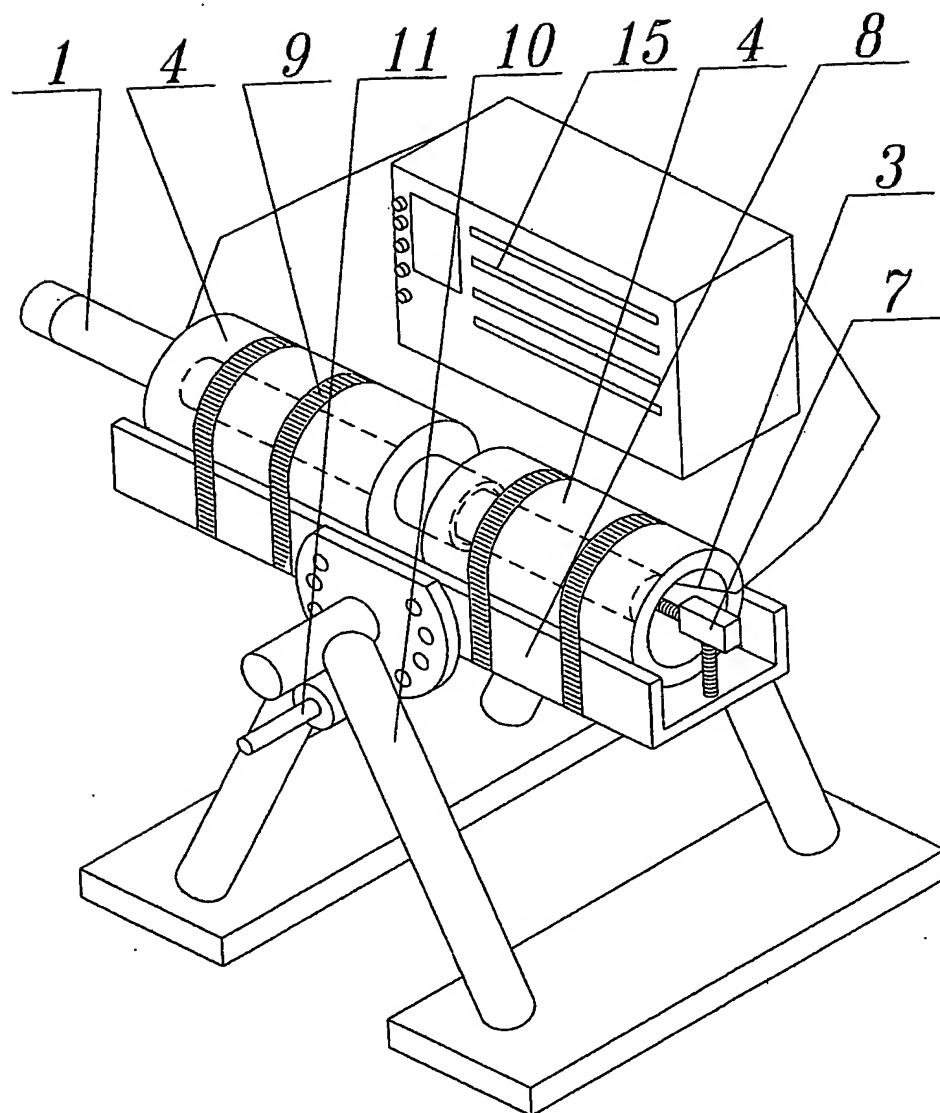


Fig. 4

O. M. aleml

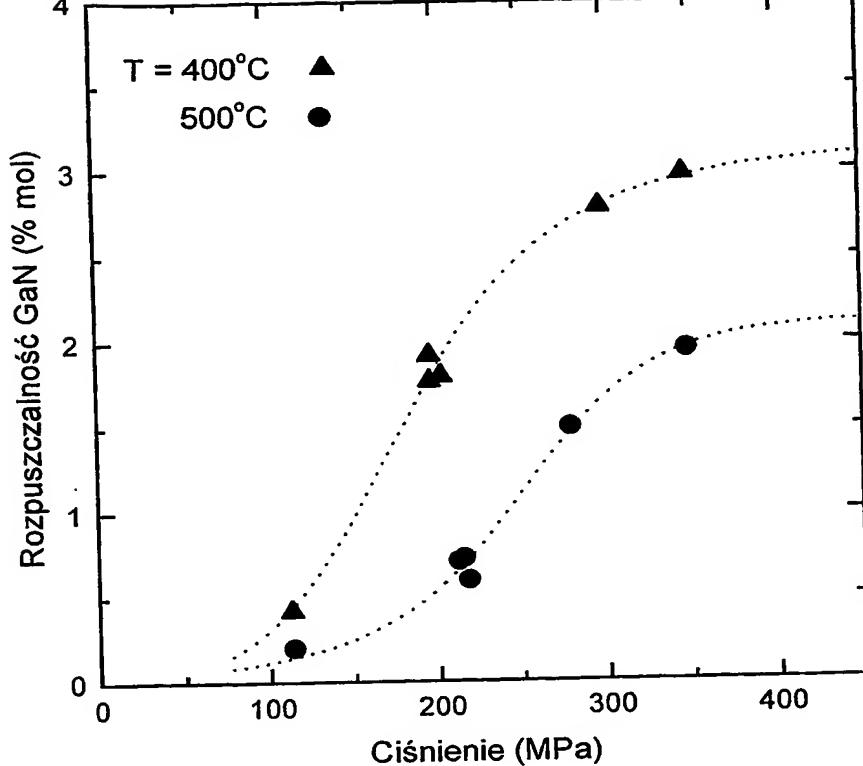


Fig. 5

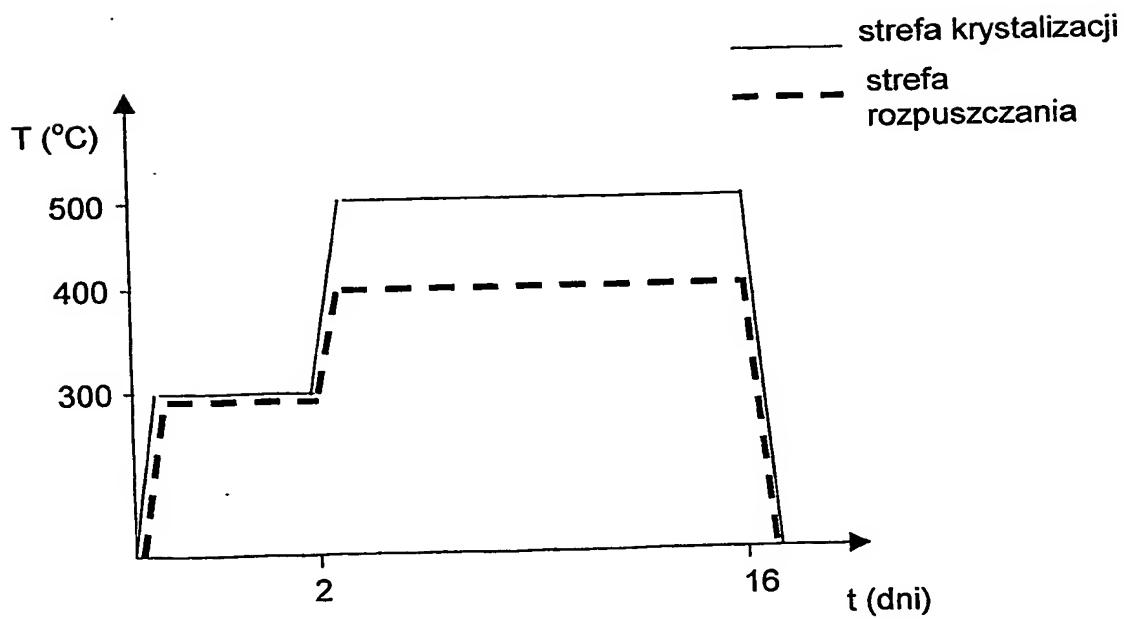


Fig. 6

A. Malenka

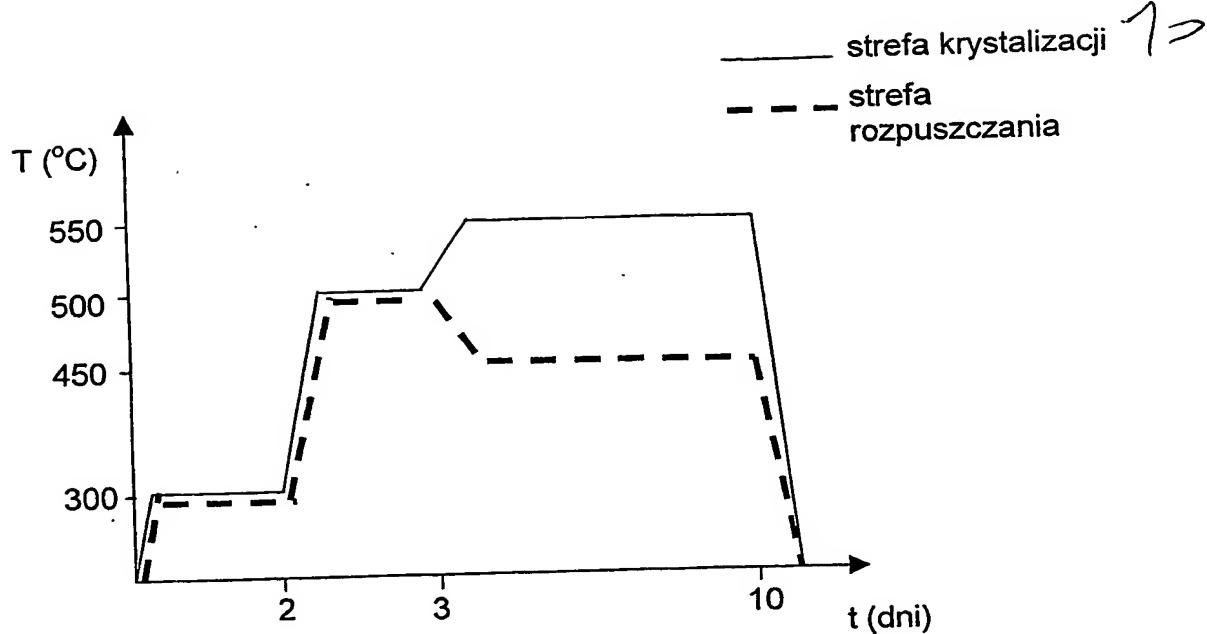


Fig. 7

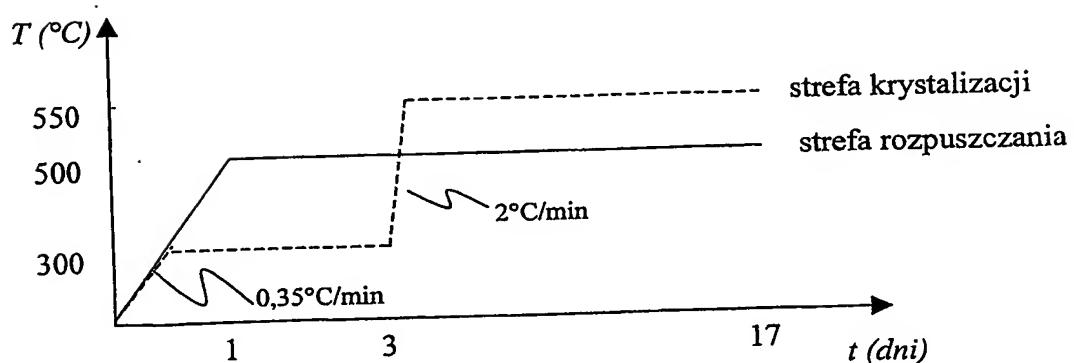


Fig. 8

C. N. D. . . .

WYKAZ OZNACZNIKÓW

- 1 - autoklaw
- 2 - instalacja do ustalenia przepływu konwekcyjnego
- 3 - komora zespołu pieców
- 4 - zespół pieców
- 5 - urządzenia grzejne
- 6 - urządzenia chłodzące
- 7 - śrubowy zespół blokujący
- 8 - łożę
- 9 - taśmy stalowe
- 10 - podstawa
- 11 - blokada kołkowa
- 12 - przegroda pozioma
- 13 - strefa rozpuszczania
- 14 - strefa krystalizacji
- 15 - urządzenie sterownicze
- 16 - materiał źródłowy
- 17 - zarodek
- 18 - urządzenie chłodzące

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.